Constitution

des sogenannten

Meta-Toluchinaldins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

Emil Rist
aus München.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1889.

Constitution

des sogenannten

Meta-Toluchinaldins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

Emil Rist
aus München.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1889.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. v. Miller für das meiner Arbeit in reichstem Masse entgegengebrachte Interesse und das mir stets gezeigte Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Ingleichem ergreife ich mit Vergnügen die Gelegenheit, um Herrn Dr. J. Plöchl, Privatdocenten an der kgl. technischen Hochschule und Assistenten im organischen Laboratorium, für die freundliche und hilfreiche Unterstützung verbindlichst zu danken.

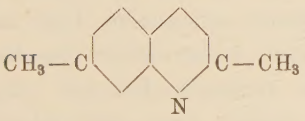
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0157

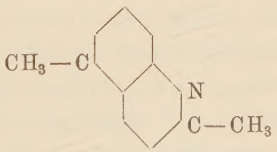
Nach den bisherigen Untersuchungen sind nur zwei Methylchinaldine ihrer Constitution nach bekannt, nämlich das Ortho- und das Para-Toluchinaldin, welche beide von Döbner und v. Miller durch Condensation von Paraldehyd mit Ortho- beziehungsweise Para-Toluidin und Salzsäure erhalten worden sind (Berl. Ber. XVI, 2469).

Die Constitution eines dritten Methylchinaldins hingegen, das von denselben Forschern in analoger Weise aus Meta-Toluidin dargestellt worden ist (B. B. XVI, 2464), ist noch nicht aufgeklärt. Da nämlich die Condensation bei meta-substituirten Aminen in zweierlei Weise verlaufen kann, so könnte das aus Meta-Toluidin erhaltene Methylchinaldin sowohl Constitution I wie II besitzen

I.



II.



und demgemäss entweder ein wirkliches Meta- oder ein Ana-Substitutionsproduct sein.

Die Lösung dieser Frage zu versuchen, war der Zweck vorliegender Arbeit, welche von mir im Auftrage Herrn Professors v. Miller ausgeführt worden ist.

Zu dem Ende suchte ich einerseits das Eingangs erwähnte, aus Meta-Toluidin zu erhaltende Methylchinaldin zu oxydiren,

in der Hoffnung, dass durch die Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels das im Benzolkerne befindliche Methyl zuerst angegriffen würde, andrerseits ein bereits bekanntes Meta-Substitutionsproduct des Chinaldins in Meta-Chinaldinbenzcarbonsäure überzuführen; waren die erhaltenen Säuren identisch, so musste das oxydirte Methylchinaldin ein Meta-Derivat sein, wenn nicht, ein Ana-Substitutionsproduct, da gemäss der Synthese nur diese beiden Stellungen in Betracht kommen konnten.

Meine Arbeit zerfiel sonach in zwei Teile:

I. Oxydation des aus Meta-Toluidin zu erhaltenden Tolychinaldins,

II. Ueberführung eines meta-substituirten Chinaldins in Meta-Chinaldinbenzcarbonsäure.

I.

Die Darstellung des Methylchinaldins wurde bewerkstelligt nach Döbner und von Miller (B. B. XVI, 2464). Ich möchte dazu nur folgendes bemerken: Die Ausbeute an Rohbase war unbefriedigend; ich glaubte deshalb annehmen zu dürfen, dass die Condensation nicht vollständig zu Ende geführt worden sei, indem das dabei entstandene Harz noch Zwischenproducte enthalten müsse. Daher wurde das Harz, nachdem es mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und dann getrocknet worden war, mit Chlorzink zusammengeschmolzen, die entstandene Doppelverbindung mit heissem etwas Salzsäure haltenden Wasser ausgezogen und die gesammte Operation so oft wiederholt, bis der schwach saure Auszug nur mehr geringe Färbung zeigte; hierauf wurde mit Natronlauge übersättigt und die Basis mit Wasserdampf abgeblasen. Dadurch erhielt ich noch 25 g Rohbase, während die erste Condensation 35 g ergeben hatte, — Zahlen, welche für sich sprechen.

Oxydation des Toluchinaldins.

Ich suchte nunmehr ein im Benzolkerne carboxylirtes Chinaldin zu erhalten.

Nach den günstigen Resultaten, welche von Döbner und von Miller (B. B. XVI, 2474), Harz (B. B. XVIII, 3384), Kahn (B. B. XVIII, 3360) u. a. bei der Oxydation der betreffenden Chinolinbasen mit Chromsäure erzielt worden sind, konnte ich bezüglich der Wahl des Oxydationsmittels nicht im Zweifel sein. Ich benützte also das Verfahren, wie es Döbner und v. Miller zur Oxydation des Chinaldins (B. B. XVI, 2472) angewendet hatten.

Die Basis wurde stets nur in Mengen zu 10 g in Schwefelsäure (1 : 5) gelöst zu einer Lösung von 28 g Chromsäure in einer Mischung von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser gegeben und hierauf im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erwärmt. Nach zwölfstündigem Erhitzen war die Reaction beendet und stellte der Kolbeninhalt eine Lösung von der rein grünen Farbe des Chromoxydes dar. Nach vorgenommener Probe, ob die Chromsäure vollständig reducirt worden sei, wurde das Reactionsproduct mit 2 Liter Wasser verdünnt, alsdann in der Wärme das Chromoxyd mittels Ammoniak als Hydroxyd gefällt und heiss filtrirt. Das Filtrat wurde erst über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren zur Staubtrockne verdampft, wobei durch zeitweises Hinzufügen von Ammoniak die Zersetzung der eventuell entstandenen freien Säure verhindert wurde. Der Chromhydroxyd-Niederschlag wurde mit ammoniakhaltigem Wasser ausgekocht und der Auszug wie das erste Filtrat behandelt. Aus dem eben erwähnten Niederschlage konnte unveränderte Base durch Destillation im Dampfstrome zurückgewonnen werden. Der Eindampfrückstand wurde nach mehreren Versuchen, einen

möglichst vollständigen Auszug der organischen Säure zu gewinnen, auf folgende Weise behandelt: Derselbe wurde portionenweise in einer $^1/_2$ Literdruckflasche mit einer ungesättigten Lösung von trockenem Ammoniakgas in absolutem Alkohol im Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln zwei Stunden lang unter Druck erhitzt; dadurch wurde die Verflüchtigung des Ammoniaks verhindert und damit eine leichtere Lösung der Säure erzielt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und der Alkohol zum grössten Teile abdestillirt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis der als Lösungsmittel dienende ammoniakalische Alkohol fast keine Färbung mehr zeigte. Ich erhielt so nach dem Verdunsten des Alkohols das stark gefärbte Ammoniaksalz der Säure. Zur Reindarstellung der letzteren machte ich gleichfalls verschiedene Versuche; so Umkrystallisiren aus Essigsäure, Darstellung des Kupfersalzes und Zerlegung desselben durch Schwefelwasserstoff, Umkrystallisiren aus reinem und aus wässrigem Alkohol und fand folgendes Verfahren als das empfehlenswerteste: Das Ammoniaksalz wird in absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Essigsäure durch längeres Kochen im Wasserbade gelöst, wiederholt mit Tierkohle gekocht und dann heiss filtrirt; das nur mehr schwach gefärbte Filtrat scheidet nach einiger Zeit die Säure rein aus, als ein Haufwerk feiner schneeweisser Krystalle, wolleartige zarte Nadeln darstellend. Die Säure krystallisirt ohne Krystallwasser, reagirt in wässriger Lösung schwach sauer, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr wenig löslich, in Säuren in der Wärme, in Ammoniak schon in der Kälte löslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem mässig leicht löslich, in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Chloroform unlöslich.

Die Ausbeute an Säure war gering; aus 60 g Basis erhielt ich wenig über 1 g reine Säure.

Bei Ermittlung des Schmelzpunktes auf gewöhnliche Weise beginnt sich die Säure bei etwa 260° zu bräunen und sublimirt unter teilweiser Zersetzung in feinen Nadeln. Bei steigender Temperatur erfüllen die Zersetzungsproducte allmählich die Capillare der Art, dass der Moment des Schmelzens nicht mehr wahrgenommen werden kann; deshalb erhitzte ich zunächst die Schwefelsäure auf 280° und brachte dann erst die Säure im Capillarröhrchen hinein. So konnte der Schmelzpunkt unter Zersetzung der Säure deutlich bei 284° beobachtet werden.

Die Analyse der lufttrockenen Säure ergab folgende Werte:

I. 0,1499 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3882 g Kohlensäure und 0,0657 g Wasser;

II. 0,275 g Substanz gaben 18,8 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 721 mm Barometerstand.

Die Analyse ergab also die Formel $C_{11}H_9NO_2$.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$		Gefunden I	II
C:	70,59 %	70,58	— %
H:	4,81 %	4,86	— %
N:	7,48 %	—	7,52 %

Nach der Zusammensetzung sowohl, wie nach den Eigenschaften zeigte sich die Säure identisch mit der von Döbner und von Miller durch Condensation des Chlorhydrats der Meta-Amidobenzoësäure mit Paraldehyd und Salzsäure dargestellten Säure (B. B. XIII, 938).

Zur weiteren Identifizirung stellte ich noch einige Salze dar. Die Säure liefert sowohl mit Basen, wie mit Säuren krystallisirende Salze.

Salzsaures Salz. Das Chlorhydrat krystallisirt in charakteristischen kleinen Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

Platindoppelsalz. Dasselbe wird erhalten durch Vermischen des Chlorhydrats der Säure mit überschüssiger und ziemlich concentrirter Platinchloridlösung; es krystallisirt in röthlich-gelben monoklinen Prismen und ist in heissem Wasser leicht löslich.

0,0714 g des Salzes hinterliessen im Tiegel geglüht 0,0112 g Platin.

Das Salz dürfte somit der Zusammensetzung entsprechen $4(C_{11}H_9NO_2HCl) + PtCl_4$

Berechnet für $4(C_{11}H_9NO_2HCl) + PtCl_4$	Gefunden
Pt: 15,82 %	15,67 %

Silbersalz. Durch Vermischen des Ammoniaksalzes der Säure mit salpetersaurem Silber wird das Silbersalz der Säure erhalten als voluminöser weisser Niederschlag, der in Ammoniak, Salpetersäure und in viel kochendem Wasser leicht löslich ist; nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man mikroskopische Krystalle.

0,139 g des Salzes hinterliessen im Tiegel geglüht 0,051 g Silber.

Berechnet für $C_{11}H_8NO_2Ag$	Gefunden
Ag: 36,73 %	36,39 %

Trockene Destillation der Säure.

Als selbständigen Beweis dafür, dass die erhaltene Säure in der That eine Monocarbonsäure mit der Carboxylgruppe im Benzolkerne sei, versuchte ich, das Carboxyl abzuspalten und gegen Wasserstoff zu ersetzen; es musste dann Chinaldin entstehen.

Zu dem Zwecke wurde 1 Teil (3 g) Säure in ihrer ersten, unreinen Ausscheidung mit der vierfachen Menge fein gepulverten Natronkalkes innig gemengt der trockenen

Destillation unterworfen. Nachdem die Gasentwicklung zu Ende war, destillirte eine ziemlich beträchtliche Menge eines tiefbraunen Oels; hieraus wurde nach Destillation im Dampfstrome und fractionirter Destillation in dem von 238°—242° übergehenden Anteile ein farbloses Oel von dem charakteristischen Geruche des Chinaldins erhalten. Zur genaueren Charakterisirung stellte ich noch das Platindoppelsalz und das Pikrat dar.

Platindoppelsalz. Nach Vermischung des Chlorhydrats der Basis mit überschüssigem Platinchlorid fiel sofort ein schmutzig gelber Niederschlag aus, woraus nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser orangegelbe krystallwasserfreie Nadeln erhalten wurden, vom Schmelzpunkte 225°—226°.

0,15 g des Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0411 g Platin.

Berechnet für $(C_{10}H_9NHCl_2)PtCl_4$	Gefunden
Pt: 27,9 %	27,4 %

Pikrinsaures Salz. Das Pikrat wurde erhalten durch Vermischen der Basis mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung als gelber, in heissem Alkohol leicht löslicher Niederschlag; aus heissem, etwas Pikrinsäure haltenden Alkohol umkrystallisirt als feine hellgelbe lange Nadeln vom Schmelzpunkte 192°—194°.

Die durch Oxydation des besprochenen Toluchinaldins erhaltene Säure ist also eine Monocarbonsäure; ihre Darstellungsweise zeigt, dass ein disubstituirtes Chinolin mit je einem Methyl im Benzol- und im Pyridinkerne bei gemässigter Oxydation mit Chromsäure zunächst im Benzolkerne oxydirt wird.

II.

Was den zweiten Teil der vorliegenden Arbeit betrifft, nämlich die Ueberführung eines wirklichen meta-substituirten Chinaldins in die oben beschriebene Chinaldinbenzcarbonsäure, um dieselbe so eventuell als Meta-Verbindung zu erweisen, so war die Ausführung dadurch ermöglicht, dass der von Döbner und von Miller dargestellte, als Meta-Amidochinaldin bezeichnete Körper (Berl. Ber. XVII, 1699), der inzwischen durch die eingehende Untersuchung Gerdeissens (Inauguraldissertation, Erlangen 1888) in der That als Meta-Derivat erkannt worden ist, als Ausgangsprodukt gewählt wurde. Dieser zunächst einfach scheinende Versuch, der darauf beruhte, dass die Amidogruppe gegen Cyan ausgetauscht und aus dem entstandenen Körper durch Verseifung die entsprechende Säure mit dem Carboxyl in der Meta-Stellung gewonnen wurde, ergab ungeahnte Schwierigkeiten, deren endliche Lösung nur mit dem grössten Aufwand an Zeit und an Material gelungen ist.

Bezüglich der Darstellung des Meta-Nitrochinaldins, welche nach dem von Gerdeissen angegebenen Verfahren (Inauguraldissertation) vorgenommen wurde, will ich nur einige Erfahrungen mitteilen. Die Krystallisation des salpetersauren Chinaldins gelang mir nicht in der angegebenen kurzen Zeit. Das eine Mal habe ich die salpetersaure Lösung des Chinaldins über Schwefelsäure unter tubulirte Glasglocken gesetzt und durch letztere einen continuirlichen Strom trockener Luft geleitet. Erst nach Ablauf von sechs Wochen war das Gemisch teigig (Winter). Ein andres Mal benützte ich evacuirte Exsiccatoren, ohne schneller ein Resultat zu erzielen (Sommer). Am raschesten dürfte man das Festwerden des salpetersauren Chinaldins herbeiführen durch Verteilung desselben in möglichst viele flache Schalen von grosser Oberfläche, häufiges Wechseln der Schwefelsäure und recht

fleissiges Umrühren des Gemisches. Die teigige Masse wurde zwischen dicken Lagen von Leinwand und Filtrirpapier abgepresst und auf Porcellanteller gebracht. Nach eintägigem Liegen war das Salz fast völlig trocken und nur mehr schwach rosa gefärbt.

Allerdings ging durch diese Behandlungsweise viel an Material verloren, andrerseits aber gewann ich dadurch wieder durch besseren Verlauf der Nitrirung. Das zweite Mal nämlich verwandte ich das salpetersaure Chinaldin gleich in teigiger Form zur Nitrirung; allein die Arbeit wurde durch das Auftreten sehr bedeutender Harzmengen, von denen das Meta-Nitrochinaldin trotz aller aufgewendeten Mühe überhaupt nicht vollständig zu trennen war, erschwert und die Ausbeute an Meta-Produkt ausserordentlich herabgedrückt, so dass es unbedingt zu empfehlen ist, entweder das Festwerden des salpetersauren Chinaldins über Schwefelsäure abzuwarten, oder das obige Trocknungsverfahren anzuwenden.

Ersetzung der Amidogruppe gegen Cyan.

Die Herstellung von Meta-Cyanchinaldin wurde im Allgemeinen nach dem von Traugott Sandmeyer (B. B. XVII, 2650) angegebenen Verfahren vorgenommen. Obgleich von positivem Erfolge, so schien in diesem Falle die Methode doch schlecht zu gelingen, so dass ich zeitweise von dem Versuche ganz abstehen zu müssen glaubte. Trotz aller aufgewendeten Mühe war die Ausbeute an Nitril so gering, dass nicht einmal eine vollständige Analyse ausgeführt werden konnte. Es wurden im Ganzen 40 Versuche gemacht, von denen im Folgenden einige beschrieben werden sollen.

1. Es wurden zunächst genau die von Sandmeyer angewendeten Verhältnisse benützt. 5 g Basis wurden in etwas mehr als dem Doppelten der berechneten Menge Schwefelsäure (1 : 5) gelöst (50 g) und gut gekühlt; hiezu wurde

eine Lösung von 2,2 g Natriumnitrit in 6,3 g Wasser tropfenweise zugegeben und dabei Sorge getragen, dass die Temperatur des Gemisches 0° nicht überstieg. Dieses letztere, intensiv roth gefärbt, wurde dann in kleinen Mengen in eine auf ca. 90° erhitzte Lösung von Kupfercyanür unter tüchtigem Umschütteln eingetragen. — Diese Lösung wurde bereitet, indem 9 g krystallisirten Kupfervitriols in 50 g Wasser unter Erwärmen gelöst und 10 g 96procentiges Cyankalium zugesetzt wurden. Es fand lebhafte Cyangasentwicklung statt, dann löste sich der entstandene Niederschlag wieder auf und es resultirte eine dunkel gefärbte Lösung. — Nachdem die heftige, von starker Harzausscheidung begleitete Gasentwicklung bei Zugabe der diazotirten Basis beendet war, wurde noch $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten des sauer reagirenden Gemisches wurde vom Harze filtrirt und das Filtrat mit Natronlauge übersättigt, worauf sich ein krystallinischer Niederschlag abschied: unter dem Mikroskop betrachtet lange Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielt ich hieraus eine sehr geringe Menge, höchstens 0,01 g, weisser, seideglänzender Nadeln, welche, wie sich später erwies, das gesuchte Nitril darstellten. Aus der Mutterlauge, sowie aus dem Harze liess sich durch Extraktion mit Aether kein ähnlicher Körper isoliren.

2. Ein anderer Versuch fand unter Anwendung folgender Gewichtsmengen statt: 10 g Basis in 25 g gewöhnlicher Salzsäure gelöst, dann mit 100 g Wasser verdünnt; 5 g Natriumnitrit in 15 g Wasser; 20 g Kupfervitriol in 120 g Wasser, hiezu 23 g Cyankali (96procentig). Die Diazotirung wurde zwischen 0° und + 3° vorgenommen, das diazotirte Gemisch, um eventuelle Zersetzung zu vermeiden, auf ein Mal zur erwärmten Kupfercyanürlösung gegeben, dann noch 10 Minuten lang erwärmt und heiss filtrirt; die Harzausscheidung war bedeutender, als beim ersten Versuche, die

Reaction des Filtrats alkalisch; beim Erkalten fiel eine geringe Menge Nitrils als krystallinischer, schmutzig gefärbter Niederschlag aus. Das Filtrat davon, mit Salzsäure angesäuert, entwickelte viel Blausäure und salpetrige Säure. Der Gedanke lag nahe, es könne das Nitril sehr unbeständig sein und grossenteils beim Entstehen schon verseift worden sein, deshalb trachtete ich bei einem weiteren Versuche vornehmlich die eventuell entstehende Säure zu gewinnen.

3. 5 g Basis wurden in 40 g Schwefelsäure (1 : 5) gelöst, mit 100 g Wasser verdünnt und bei 0^0 bis 3^0 (+) mit einer Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 20 g Wasser diazotirt; das erhaltene Gemisch wurde in dünnem Strahle zu der wie vorher bereiteten und erhitzten Kupfercyanürlösung gegeben und noch $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Das sauer reagirende Reactionsgemisch wurde vom Harze filtrirt, das letztere mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit dem Filtrat vereinigt, mit Schwefelwasserstoff das Kupfer ausgefällt, nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs die Lösung mit Aether extrahirt und so eine unbedeutende Menge Nitrils erhalten. Die extrahirte Lösung wurde alsdann unter stetem alkalisch Halten mittels Ammoniak zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen; es resultirte aber keine Säure; es konnte also keine Verseifung eingetreten sein.

4. Diese schlechten Resultate konnten vielleicht dadurch bedingt worden sein, dass das Meta-Amidochinaldin eine rasch zerfallende Diazoverbindung bildete, welche dann natürlich nicht als solche in Reaction treten konnte. Deshalb hoffte ich einen besseren Erfolg erzielen zu dürfen, wenn die Diazoverbindung im Momente des Entstehens mit der Kupfercyanürlösung reagiren könnte, und dies schien mir durch Einwirkung von Nitrose-Schwefelsäure auf das Gemisch der Kupfercyanürlösung und der Basis erreicht zu werden.

Die Nitrose-Schwefelsäure wurde hergestellt nach C. Liebermann (B. B. XX, 3231), indem ich in engliche Schwefelsäure in verschliessbarer Flasche ca. 8% salpetrigsaures Kali unter Schütteln allmählig eintrug, diese Mischung an der Luft noch 6—7% Feuchtigkeit anziehen liess und das hiebei ausgeschiedene Kaliumsulfat durch Filtration über Glaswolle beseitigte. — 5 g Basis wurden also mit der nach früheren Angaben bereiteten Kupfercyanürlösung vereinigt und hiezu die berechnete Menge Nitrose-Schwefelsäure tropfenweise zugegeben; dann wurde noch 20 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, heiss filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit und mit Natronlauge übersättigt. Der nach einiger Zeit in geringer Menge ausfallende Niederschlag erwies sich als unverändertes Meta-Amidochinaldin.

5. Auf diese Weise schien überhaupt keine Diazotirung erfolgt zu sein. Ich versuchte nunmehr dieses Ziel durch Anwendung von gasförmiger salpetriger Säure zu erreichen. In das erwärmte Gemisch von Kupfercyanürlösung und Basis wurde salpetrige Säure eingeleitet und zwar, da erst nach längerer Zeit Reaction zu bemerken war, $1^1/_2$ Stunde lang; alsdann wurde vom ausgeschiedenen Harz filtrirt und da das alkalisch reagirende Filtrat nach längerem Stehen keinen Körper ausgeschieden hatte, mit Salzsäure angesäuert; es erfolgte heftige Entwicklung von salpetriger Säure; ich erhielt also kein Nitril.

6. Da wiederum kein günstiges Resultat erzielt worden war, griff ich zu dem Verfahren der Diazotirung nach Otto N. Witt (B. B. XIX, 444).

3 g Basis wurden in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Das Chlorhydrat wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und hiezu etwas mehr als die berechnete Menge Amylnitrits tropfenweise zugegeben; das Gemisch in die Kupfercyanürlösung eingetragen, kurze Zeit am Rück-

flusskühler erhitzt und der gebildete Amylalkohol sowie das unzersetzte Amylnitrit abdestillirt. Das alkalisch reagirende Reactionsgemisch schied beim Erkalten kein Nitril aus. Beim Ansäuern fiel ein gelblich-brauner Niederschlag aus, der sich bei der Prüfung auf dem Platinbleche als grossenteils organisch erwies. Da die Vermuthung nahe lag, dass dieser Niederschlag zum Teil wenigstens aus den bei der Methode von Sandmeyer entstehenden Zwischenprodukten bestehen dürfte, wurde eine sofortige Verseifung versucht, indem der ausgefallene Körper mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre $3^1/_2$ Stunden lang auf 130—140° erhitzt wurde. Der Erfolg war negativ, es war keine Säure entstanden.

Was die übrigen Versuche zur Gewinnung des Nitrils betrifft, so will ich davon nur mehr Folgendes erwähnen:

Es wurde die Basis in Schwefelsäure (1 : 3) gelöst, in essigsaurer und alkoholischer Lösung, bei starker Kälte und bei erhöhter Temperatur, mit keinem und mit grossem Ueberschuss an Natriumnitrit diazotirt, das diazotirte Gemisch tropfenweise und auf ein Mal, auch erst nach längerem Stehen in der Kälte zur Kupfercyanürlösung gegeben, letztere verdünnt und concentrirt angewendet, die diazotirte Basis gemischt mit der Kupfervitriollösung tropfenweise in die erwärmte Cyankaliumlösung eingetragen — ohne besseren Erfolg. In vielen Fällen entstand überhaupt kein Nitril, in den andern äusserst wenig, niemals mehr wie beim ersten Versuch.

Desgleichen wurden das Harz, sowie die beim Ansäuern der Reactionsgemische ausgefallenen Niederschläge wiederholt mit Salzsäure im geschlossenen Rohre erhitzt, ohne dass die gewünschte Säure erhalten worden wäre.

Ich erhielt so aus 100 g Meta-Amidochinaldin etwa 0,15 g Nitril.

Diese schlechte Ausbeute scheint dadurch bedingt zu sein, dass das Meta-Amidochinaldin ein beständiges salpetrig-

saures Salz bildet und nur zum kleinsten Teile diazotirt wird, was aus der heftigen Entwicklung von salpetriger Säure beim Ansäuern des Reactionsgemisches zu folgern ist.

Am geeignetsten erwies sich noch folgendes Verfahren zur Gewinnung des Nitrils:

Man wendet stets nur 2 g Basis, sowie die hierauf berechneten Mengenverhältnisse des ersten Versuches an, diazirt sehr langsam bei niederer Temperatur (unter 0°), lässt dann das diazotirte Gemisch in der Kälte stehen und bereitet während dieser Zeit — für jeden einzelnen Versuch frisch — die Kupfercyanürlösung; erwärmt hierauf letztere mit aufgesetztem Rohre im Wasserbade bis nahe zum Sieden und gibt das diazotirte Gemisch in kleinen Portionen unter tüchtigem Schütteln zu, setzt das Erhitzen bis zur Beendigung der Gasentwicklung fort, filtrirt heiss, übersättigt mit Natronlauge und lässt erkalten. Der nach kurzer Zeit entstehende Niederschlag wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, die sich hiebei ergebende Mutterlauge mit Aether ausgezogen.

Das so erhaltene Nitril stellt lange, seideglänzende Nadeln dar vom Schmelzpunkte 82°, krystallisirt mit Wasser aus (annähernd 2 Moleküle), das es schon beim Liegen über Schwefelsäure verliert, indem es dabei verwittert; der Schmelzpunkt steigt dadurch auf 104°. — Eine direkte Bestimmung des Wassergehaltes durch Erwärmen im Luftbade führte zur Verflüchtigung des Körpers. — Es geht mit Wasserdämpfen über, ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem merklich, in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren sehr leicht löslich; es unterscheidet sich von dem in Krystallform, Löslichkeitsverhältnissen und Schmelzpunkt ähnlichen Meta-Amidochinaldin in den kleinsten Mengen leicht dadurch, das es sich in Säuren farblos oder mit nur schwach gelblicher Farbe löst, während die Lösungen des Amidokörpers in Säuren intensiv roth gefärbt sind.

Leider war in Folge der schlechten Ausbeute nur eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Meta-Cyanchinaldin möglich und stand auch hiezu nur eine geringe Menge an Substanz zur Verfügung.

0,039 g des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Nitrils gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 6,1 ccm Stickstoff bei 722 mm Barometerstand und 22° Temperatur.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2$	Gefunden
N: 16,66 %	16,9 %

Verseifung.

Die Ueberführung in Säure, deren Eigenschaften studirt wurden, liess keinen Zweifel, dass das gesuchte Nitril wirklich vorlag; dieselbe war bereits nach Erhaltung der ersten Mengen Nitrils vorgenommen worden, um sofort Gewissheit über den erhaltenen Körper zu erlangen.

Das Nitril wurde in überschüssiger concentrirter Salzsäure gelöst 2 Stunden lang im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt, die Lösung dann zur Trockne verdampft und die entstandene salzsaure Verbindung durch essigsaures Natrium zerlegt. Der sich ausscheidende Körper war unverändertes Nitril; wiederum ein Beweis dafür, dass bei der Herstellung desselben unmöglich Verseifung eingetreten sein konnte.

Da also der Körper auf diese Weise nicht angegriffen worden war, wurde er mit überschüssiger rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre 4 Stunden lang auf 130° — 140° erhitzt; dann wurde wiederum die Lösung zur Trockne verdampft und nach der Zersetzung des entstandenen Chlorhydrats durch essigsaures Natrium der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Nach mehrstündigem Stehen

bildeten sich feine Nadeln, in wässriger Lösung sauer reagirend, die im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen vollkommen übereinstimmten mit der von mir dargestellten und im ersten Teile dieser Arbeit beschriebenen Chinaldinbenzcarbonsäure. Der Schmelzpunkt zu 284° wurde gleichfalls in der früher eingeschlagenen Weise bestimmt.

Die Verseifung ging, soweit es sich bei der geringen Menge vorhandener Substanz beurteilen liess, mit sehr guter Ausbeute von Statten.

Der Uebersichtlichkeit halber habe ich die Eigenschaften der zwei in Frage stehenden Chinaldinbenzcarbonsäuren sowie diejenigen der letzterhaltenen Meta-Chinaldinbenzcarbonsäure in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Die durch Verseifung des Meta-Cyanchinaldins erhaltene Säure ist demnach zweifelsohne identisch mit der von mir durch Oxydation des in Frage stehenden Toluchinaldins gewonnenen Chinaldinbenzcarbonsäure, sowie mit der von Döbner und von Miller aus Meta-Amidobenzoësäure dargestellten Säure.

Es ist damit erwiesen, dass nach der Döbner-von Millerschen Synthese sowohl aus dem Meta-Amidotoluol wie aus der Meta-Amidobenzoësäure Meta-Substitutionsprodukte des Chinaldins entstehen.

Während also hier Ana-Derivate nicht nachgewiesen werden konnten, entstehen nach der Skraup'schen Synthese beim Amidotoluol vorwiegend die Meta- und nur untergeordnet die Ana-Verbindung, bei der Amidobenzoësäure dagegen fast ausschliesslich das Ana-Substitutionsprodukt (Monatshefte für Chemie, Jahrgang 1886, 519).

Säure aus Meta-Amidobenzoësäure

von Döbner und von Miller durch Condensation des Chlorhydrats mit Salzsäure und Paraldehyd erhalten:

Durch Krystallisation aus kochendem Alkohol gereinigt lange seideglänzende Nadeln, in Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol, namentlich in heissem ziemlich leicht löslich; beim Erhitzen sublimirt sie unter teilweiser Zersetzung in feinen wolleartigen Nadeln; bei etwa 270° beginnt sie sich zu bräunen und schmilzt bei 284° unter Zersetzung.

Säure aus Meta-Toluchinaldin

von mir durch Oxydation des aus Meta-Toluidin, Salzsäure und Paraldehyd dargestellten Toluchinaldins erhalten:

Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in feinen, wolleartigen Nadeln, ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, in Ammoniak in der Kälte schon löslich, in Benzol, Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich, in Säuren in der Wärme löslich. Beim Erhitzen sublimirt sie teilweise in feinen Nädelchen, teilweise tritt unter Bräunung Zersetzung ein (gegen 260°); die Zersetzungsproducte erfüllen die ganze Capillare; bringt man letztere in die vorher auf 280° erhitzte Schwefelsäure, so ist der Schmelzpunkt zu erkennen bei 284° (unter völliger Zersetzung der organischen Säure).

Säure aus Meta-Cyanchinaldin

von mir durch Verseifung des aus Meta-Amidochinaldin resultirenden Meta-Cyanchinaldins erhalten:

Krystallisirt aus siedendem Alkohol in zarten, wolleartigen Nädelchen, ist unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol und heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Ammoniak. Beim Erhitzen zersetzt sie sich teilweise unter Bräunung gegen 260°, teilweise sublimirt sie in zarten Nadeln. Das Capillarröhrchen wird allmählich vollständig erfüllt von Zersetzungsproducten, welche die Beobachtung des Schmelzpunkts unmöglich machen. Erhitzt man aber zuerst die Schwefelsäure auf 280° und bringt dann die Capillare hinein, so erkennt man den Schmelzpunkt deutlich bei 284°.